

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-366137

(43)公開日 平成4年(1992)12月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/22	1 0 1	8517-4F		
	C E W	9267-4F		
H 0 1 M 8/10		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数16(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平3-360995  
 (22)出願日 平成3年(1991)12月18日  
 (31)優先権主張番号 6 3 2 2 6 8  
 (32)優先日 1990年12月21日  
 (33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000020  
 ザ ダウ ケミカル ガンパニー  
 THE DOW CHEMICAL CO  
 MPANY  
 アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミツ  
 ドランド, アボット ロード, ダウ セン  
 ター 2030  
 (72)発明者 ウイリアム ピー カール  
 アメリカ合衆国テキサス州 77515 アン  
 グレトンエリック ドライブ 39  
 (74)代理人 弁理士 斎藤 武彦 (外1名)

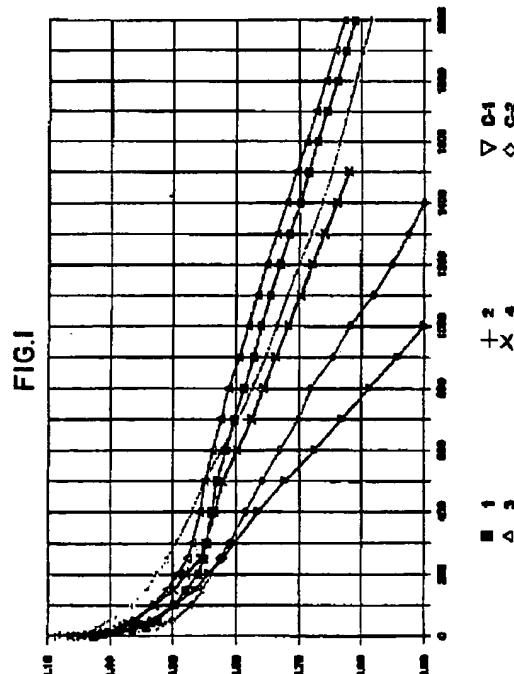
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池に使用するのに特に適したプロトン交換膜

## (57)【要約】

【目的】 プロトン交換膜燃料電池でプロトン交換膜として使用して特に好適な弗素重合体材料に関する。

【構成】 該弗素重合体材料は、700-1000の間の当量重量並びに乾燥膜に基づいて約100重量%に及ぶ水吸収を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン交換膜燃料電池におけるプロトン交換膜として使用するのに特に適した弗素重合体材料において、該弗素重合体は、(a) 700-1000の間の当量重量及び(b)約100重量%に及ぶ水吸収を有することを特徴とする弗素重合体材料。

【請求項2】 プロトン交換膜燃料電池におけるプロトン交換膜として使用するのに特に適した弗素重合体フィルムにおいて、該弗素重合体フィルムは、(a) 700-1000の間の当量重量及び(b)約100重量%に及ぶ水吸収を有することを特徴とする弗素重合体フィルム。

【請求項3】 カソードからアノードを隔てる弗素重合体フィルムを含むプロトン交換膜燃料電池において、該フィルムは、(a) 700-1000の間の当量重量及び(b)約100重量%に及ぶ水吸収を有することを特徴とする弗素重合体フィルム。

【請求項4】 アノードを含むコンパートメント中に液体反応体を供給し、カソードを含むコンパートメント中に液体反応体を供給し、アノード・コンパートメント及びカソード・コンパートメントはプロトン交換弗素重合体膜フィルムにより隔てられていることよりなる燃料電池を操作する方法において、改良は、(a) 700-1000の間の当量重量及び(b)約100重量%に及ぶ水吸収を有することを特徴とするプロトン交換弗素重合体膜フィルムよりなる燃料電池を操作する方法。

【請求項5】 プロトン交換膜燃料電池におけるプロトン交換膜として使用するのに特に適した弗素重合体材料において、該弗素重合体材料は少なくとも2種の弗素重合体材料のブレンドであり、そして該ブレンドは、(a) 700-1000の間の当量重量及び(b)約100重量%に及ぶ水吸収を有することを特徴とする弗素重合体材料。

【請求項6】 プロトン交換膜燃料電池におけるプロトン交換膜として使用するのに特に適した弗素重合体材料において、該弗素重合体材料は少なくとも2種の弗素重合体材料のブレンドであることを特徴とし、弗素重合体材料の少なくとも1種は、以下の少なくとも一つ、ASTMテスト方法D-3835により250°Cで6000-80000ボイズの間の溶融体粘度、700-1000の間の当量重量及び約100重量%に及ぶ水吸収を有せず、該ブレンドは、(a) 700-1000の間の当量重量及び(b)約100重量%に及ぶ水吸収及び(c) ASTMテスト方法D-3835により250°Cで6000-80000ボイズの間の溶融体粘度、を有する弗素重合体材料。

【請求項7】 弗素重合体材料は、約18000ボイズより大きい溶融体粘度を有する、請求項1の弗素重合体材料、請求項2の弗素重合体フィルム、請求項3の弗素重合体フィルムを含むプロトン交換膜燃料電池、請求項5のブレンド及び請求項6の弗素重合体材料。

4の弗素重合体膜フィルムを含む燃料電池を操作する方法、請求項5のブレンド及び請求項6の弗素重合体材料。

【請求項8】 弗素重合体フィルムは、約30000ボイズより大きい溶融体粘度を有する、請求項1の弗素重合体材料、請求項2の弗素重合体フィルム、請求項3の弗素重合体フィルムを含むプロトン交換膜燃料電池、請求項4の弗素重合体膜フィルムを含む燃料電池を操作する方法、請求項5のブレンド及び請求項6の弗素重合体材料。

【請求項9】 弗素重合体材料は、約80000ボイズより小さい溶融体粘度を有する、請求項1の弗素重合体材料、請求項2の弗素重合体フィルム、請求項3の弗素重合体フィルムを含むプロトン交換膜燃料電池、請求項4の弗素重合体膜フィルムを含む燃料電池を操作する方法、請求項5のブレンド及び請求項6の弗素重合体材料。

【請求項10】 弗素重合体材料は、約60000ボイズより小さい溶融体粘度を有する、請求項1の弗素重合体材料、請求項2の弗素重合体フィルム、請求項3の弗素重合体フィルムを含むプロトン交換膜燃料電池、請求項4の弗素重合体膜フィルムを含む燃料電池を操作する方法、請求項5のブレンド及び請求項6の弗素重合体材料。

【請求項11】 弗素重合体材料は、約30000ボイズより大きくしかも約60000ボイズより小さい溶融体粘度を有する、請求項1の弗素重合体材料、請求項2の弗素重合体フィルム、請求項3の弗素重合体フィルムを含むプロトン交換膜燃料電池、請求項4の弗素重合体膜フィルムを含む燃料電池を操作する方法、請求項5のブレンド及び請求項6の弗素重合体材料。

【請求項12】 弗素重合体材料は、約35重量%より大きい水吸収を有する請求項1の弗素重合体材料、請求項2の弗素重合体フィルム、請求項3の弗素重合体フィルムを含むプロトン交換膜燃料電池、請求項4の弗素重合体膜フィルムを含む燃料電池を操作する方法、請求項5のブレンド及び請求項6の弗素重合体材料。

【請求項13】 弗素重合体材料は、約100重量%より小さい水吸収を有する請求項1の弗素重合体材料、請求項2の弗素重合体フィルム、請求項3の弗素重合体フィルムを含むプロトン交換膜燃料電池、請求項4の弗素重合体膜フィルムを含む燃料電池を操作する方法、請求項5のブレンド及び請求項6の弗素重合体材料。

【請求項14】 弗素重合体材料は、約70重量%より小さい水吸収を有する請求項1の弗素重合体材料、請求項2の弗素重合体フィルム、請求項3の弗素重合体フィルムを含むプロトン交換膜燃料電池、請求項4の弗素重合体膜フィルムを含む燃料電池を操作する方法、請求項5のブレンド及び請求項6の弗素重合体材料。

【請求項15】 弗素重合体材料は、約70重量%より

小さいが約50重量%より大きい水吸収を有する請求項1の弗素重合体材料、請求項2の弗素重合体フィルム、請求項3の弗素重合体フィルムを含むプロトン交換膜燃料電池、請求項4の弗素重合体膜フィルムを含む燃料電池を操作する方法、請求項5のブレンド及び請求項6の弗素重合体材料。

【請求項16】 弗素重合体材料は、約50重量%より大きいが約70重量%より小さい水吸収を有する請求項1の弗素重合体材料、請求項2の弗素重合体フィルム、請求項3の弗素重合体フィルムを含むプロトン交換膜燃料電池、請求項4の弗素重合体膜フィルムを含む燃料電池を操作する方法、請求項5のブレンド及び請求項6の弗素重合体材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体重合体電解質燃料電池に用いられる高性能弗素重合体膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロトン交換膜燃料電池（PEM燃料電池）を含む、二、三のタイプの周知の燃料電池がある。

PEM燃料電池では、アノードは、アノード・コンパートメントに位置し、そしてカソードは、カソード・コンパートメントに位置する。2個のコンパートメントは、2個のコンパートメントの間にプロトンを移動できる膜により隔てられている。流体反応体例えば水素は、アノード・コンパートメントに供給され、そして流体反応体例えば酸素は、カソード・コンパートメントに供給される。反応は、アノード及びカソードで生じ、それにより電気を生ずる。プロトンは、アノードとカソードとの間の膜を通過する。膜は、多数のプロトンを移動する能力を有するが、PEM燃料電池の操作中に物理的及び化学的に安定である材料から作られなければならない。弗素重合体膜フィルムは、PEM燃料電池膜として使用するのに適していることが知られている。例えば、PEM燃料電池の膜としてNafion弗素重合体フィルムを用いることが知られている（例えば、「Interim Report New Membrane-Catalyst for Solid Polymer Electrolyte Systems」、P. O. No. 9-X53-D6272-1, Project Engineer, R. J. Lawrence, Prepared for University of California Los Alamos National Laboratory, P. O. Box 1663, Los Alamos, New Mexico 87545 by General Electric, Electrochemical Energy Conversion Programs, 50 Fordham Road, Wilmington, Massachusetts 01887, 及び「App 11

10

20

30

40

50

cation of Perfluoro Carbon Solid Polymer Electrolytes In Fuel Cells and Electrolyzers」、by A. B. Laconti, General Electric Company, presented at American Chemical Society-Polymer Division Topical Workshop on Perfluorinated Ionomer Membranes, February 23-26, 1982, Lake Buena Vista, Florida）。或る弗素重合体膜は、PEM燃料電池において他のものより顕著に良く働くことは観察されているが、性能における差の理由は、知られていない。それにもかかわらず、或る膜は、他の膜がするよりも、同じ燃料電池において3倍迄又はそれより大きい電力を生成する。どの膜がPEM燃料電池において非常に良く働くかを期待できるかを知り、そしていかにしてこのような高性能膜を生成するかを知ることが、非常に望まれる。

【0003】

【発明の概要】 本発明は、高性能PEM燃料電池膜を製造するのに使用される方法を記載し、PEM燃料電池膜にこの高性能を付与するためにそれに存在しなければならない物理的及び化学的特徴の驚くべき組合せをいかに同定するかを記載する。

【0004】 本発明は、プロトン交換膜燃料電池にプロトン交換膜として特に使用するのに適した弗素重合体材料である。材料を特に有用にする特徴は、それが700-1000の間の当量重量 (equivalent weight) 並びに乾燥膜に基づいて100重量%に及ぶ水吸収を有する事実である。

【0005】 さらに、非イオン性ブレカーサー形のプロトン交換膜重合体が、ASTMテスト方法D-3835により250°Cで6000-8000ボイズの間の溶融体粘度を有することが望ましい。

【0006】 本発明は、また0.002インチ (0.051cm)-0.009インチ (0.0229cm) の厚さを有する弗素重合体材料から形成されるフィルムを含む。さらに、本発明は、高性能PEM燃料電池フィルムを含むPEM燃料電池、並びにPEM燃料電池を用いて電気を発生する方法を含む。

【0007】 図1は、実施例及び比較例の分極曲線を示す。データは、単電解槽燃料電池について得られた。それは、電池の単位活性面積当たりに発生した電流の関数としてこの電池で得られた電圧を示す。すべての電流密度でこの電圧が高いほど、燃料は、さらに効率良く電気エネルギーに転換され、そして電力の出力は、電圧及び電流の積なので、電圧が高ければ高いほど、その電流密度で電池の電力の出力は、高くなる。電池の電力の出力が

高ければ高いほど、特定の適用に必要な全電池サイズは小さくなる。これは、高性能燃料電池膜が、さらに小さいサイズの電力発生ユニットから燃料を電気にさらに有効に転換することを意味する。

【0008】高い電力の燃料電池膜の予想される性能は、二つの比較例より顕著に大きく、技術の利点を立証する。高電力燃料電池膜の明細の外の2種の重合体は、それらにこれら重合体を用いる装置は、高電力膜を用いる装置よりサイズが大きくそして高価であろうことを意味する。図が示すように、1平方フィート当たり1000アンペアで、比較例1は、0.5Vの電圧を有し、実施例3は、約0.78の電圧を有する。これは、56%大きい電力の出力である。又、図は、差が、高い電流の要求に応じて増加することを示す。この差は、エネルギー生成系の全体のコストを決めるに重要である。さらに、この独特の組合せの中に入る重合体のブレンドを作る能力は、高い電力の燃料電池膜を形成するのに使用できる重合体の利用性を増大させる。

#### 【0009】当量重量

【0010】広い範囲の当量重量の弗素重合体がPEM燃料電池膜として有用であるが、特に有用なのは、700-1000の当量重量を有するものである。さらに好ましくは、最低の当量重量は、750より大きい。最も好ましくは、最低の当量重量は、770である。又、好ましくは、最大の当量重量は、850より小さい。最も好ましくは、最大の当量重量は、830より小さい。

【0011】700より小さい当量重量では、膜の水和は、過剰になり、膜の膨潤も、過剰になる。1000より大きい当量重量では、重合体の水和は、高電力重合体燃料電池のプロトン移動を確実にするのに十分ではなく、弗素重合体は、従来の技術の伝統的な弗素重合体膜にさらに似てくる。

#### 【0012】当量重量を決める方法

【0013】プロトン交換膜の当量重量を決めるのに使用できる種々の方法があるが、本発明で記載された膜は、以下に記載された方法に従って決められたそれらの当量重量を有した。

【0014】約2gのスルホニック弗素重合体は、250mL容FEPテフロン製エルレンマイヤーフラスコに入れられる。テフロンで被覆した攪拌バーをフラスコに加え、約20mLのセチルトリメチルアンモニウムプロミドの約1.0重量%溶液を加える。次に、約100mLの約0.1規定NaOH並びに約50mLのジメチルスルホキシドをフラスコに加える。フラスコを、次にストッパーを通してフラスコの頂部に設けられた凝縮器を備えた攪拌ホット・プレートに置く。フラスコを油浴に入れ、フラスコの内容物の温度を約80°Cの温度にコントロールする。フラスコを約24時間約80°Cで攪拌し続ける。凝縮器を取り除き、脱イオン水により洗い、フラスコの内容物を放置して室温に冷却する。スルホニッ

ク弗素重合体のサンプルを次いでビーカーに移し、フラスコを十分に洗う。ビーカーの内容物を次に約0.1規定HCl溶液により滴定する。当量重量は、次いで以下の式を用いて計算する。

【0015】当量重量 = [(乾燥サンプルの重量 \* 2000) / [塩基のmeq - (0.1NHC1の容積 / 10)]]

#### 【0016】水吸収

【0017】高性能PEM燃料電池膜が、乾燥膜に基づいて、それらの初めの重量に比べて100重量%までの水吸収を有することができるのを決めた。好ましくは、それらの水吸収は、35重量%より大きく、さらに好ましくは、それは50重量%より大きい。好ましくは、又、水吸収は、100重量%より小さく、さらに好ましくはそれは70重量%より小さい。最も好ましくは、水吸収は、50重量%より大きくそして70重量%より小さい。

【0018】高い水吸収で、弗素重合体は、過剰に膨張する。40%より大きい過剰の線状の膨張が、生ずることができ、機械的システムを互いに結合することができ、非常に困難になる。又、弗素重合体のしわよりは、燃料電池中の気体の通過をブロックし、それにより燃料電池を能率の悪いやり方で操作させるようになる。又、しわよりは、弗素重合体フィルムを弱める。

【0019】35重量%より低い水吸収では、不十分な水和が生ずる。不十分な水和は、もし官能基当りの水が余りに低いと、適切なプロトン移動をせしめない。

【0020】水吸収は、種々の方法で決めることができる。しかし、本発明で記載されたプロトン交換膜は、以下に記載された方法に従って求められたそれらの水吸収値を有した。

【0021】1) テストされるべきそれぞれの膜の少なくとも3枚のサンプルを切り取り、ラベルする。各サンプルは、約1インチ(2.54cm) X 2インチ(5.08cm)でなければならない。

【0022】2) サンプルを、約105°C及び水銀柱約30インチ(76.2cm)の真空度の真空オーブンに入れる。サンプルを少なくとも約6時間乾燥させる。

【0023】3) 約6時間後、真空オーブンが大気圧になるまで、それに乾燥空素を徐々に供給する。

【0024】4) サンプルを急いで取出し、0.1mgに近付くまで精密秤でそれらを秤量する。この重量を「D」として記録する。

【0025】5) サンプルを約100°Cで脱イオン水の容器に入れ、サンプルを約30分間煮沸させる。

【0026】6) 水からサンプルを取り出し、それらを30°Cの脱イオン水の他の容器に入れ、そしてそれらを約30分間平衡させる。(一方、煮沸した水の全容器を30°Cに冷却せしめる。)

【0027】7) サンプルを取り出し、そして紙タオルに

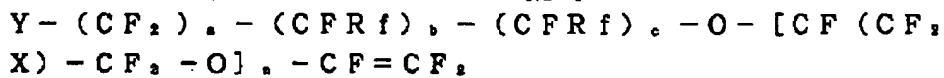
より、全ての表面の水分を拭き取る。蒸発による膜からの水分の損失を避けるために急いで作業するが、表面上の全ての小滴を確実に除く。次に、サンプルを秤量し、この重量を「W」として記録する。

【0028】8) 水吸い上げ%の式は、次の通りである。 $P = [(W-D)/D] \times 100$  (式中、Pは保持された重量%の水 (30°C) であり、Wは含水サンプルの重量であり、Dは乾燥サンプルの重量である)。

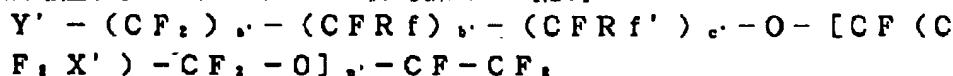
【0029】溶融体粘度

【0030】溶融体粘度は、ASTMテスト方法D-3835によりInstronモデル3211毛管レオメーターを用いて測定した、重合体の溶融した熱可塑性形のフロー性である。

【0031】前記の他の二つの特徴(当量重量及び水吸収)に加えて、プロトン交換膜がPEM燃料電池において多量のプロトンを移動する特徴を有するかどうかを決めるのに使用できる第三の特徴、即ち弗素重合体のプレカーサー熱可塑性形の溶融体粘度があることが、見出された。高性能PEM燃料電池膜が、ASTMテスト方法D-3835に従って250°Cで6000-80000ボイズの間の溶融体粘度を有することが測定された。好ましくは、溶融体粘度は、18000ボイズより大きく、さらに好ましくは、それは30000ボイズより大きい。好ましくは、それは80000ボイズより小さく、そしてさらに好ましくは、それは60000ボイズより小さい。最も好ましくは、それは30000ボイズより大きくそして60000ボイズより小さい。\*



【0041】(式中、Yは $-SO_2-$  Zであり、Zは $-I$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ 、 $-OR$ 又は $-NR_1R_2$ であり、Rは1-10個の炭素原子を有する枝分かれ鎖又は線状のアルキル基又はアリール基であり、 $R_1$ 及び $R_2$ は独立して $-H$ 、1-10個の炭素原子を有する枝分かれ鎖又は線状のアルキル基又はアリール基よりなる群から選ばれ、aは0-6であり、bは0-6であり、cは0又は1であり、但し $a+b+c$ は0に等しくなく、Xはnが1より大きいとき $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ 又はこれらの混合物であり、nは0-6であり、そして $R_1$ 及び $R_2$ は、独立して $-Cl$ 、 $-F$ 、1-10個の炭素※



【0045】(式中、Y'は $-Br$ 、 $-Cl$ 又は $-F$ であり、a'及びb'は独立して0-3であり、cは0又は1であり、但し $a'+b'+c'$ は0に等しくなく、n'は0-6であり、 $R_1$ 及び $R_2$ は、独立して $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ 、1-10個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基及び1-10個の炭素原子を有するペル

\* 【0032】実質的に80000ボイズより大きい溶融体粘度では、重合体のイオノマー形は、さらに堅くなり、そして電極の付着は困難になる。これは、さらに嚴格な電極付着条件例えばさらに高い温度及び圧力により或る点まで相殺できるが、しかしこれは、膜及び/又は電極構造に損傷をさらに生じさせがちである。

【0033】6000ボイズより小さい溶融体粘度では、膨張係数は過剰であり、そして溶媒及び弗素重合体中の水分は、弗素重合体を余りに大きく膨潤させる。これは、6000ボイズより大きい溶融体粘度を有する重合体に比べて、弱い強さの性質を有する弗素重合体をもたらす。

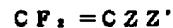
【0034】弗素重合体

【0035】本発明で用いて最も好適な弗素重合体材料は、単量体I及び単量体II(以下に規定される)の共重合体である。任意に、第三のタイプの単量体が、I及びIIと共に重合して、ターポリマーを形成できる。

【0036】第一のタイプの単量体は、一般式

【0037】

【化1】



【0038】(式中、Z及びZ'は、独立して $-H$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ よりなる群から選ばれる)により表わされる。

【0039】第二のタイプの単量体は、一般式

【0040】

【化2】

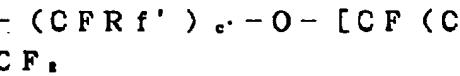
※原子を有するペルフルオロアルキル基及び1-10個の炭素原子を有するフルオロクロロアルキル基よりなる群から選ばれる。)

【0042】特に好ましいのは、Yは $-SO_2F$ であり、nは0又は1であり、 $R_1$ 及び $R_2$ は $-F$ であり、Xは $-Cl$ 又は $-F$ であり、そして $a+b+c$ は2又は3であるときである。

【0043】好適な第三のそして任意の単量体は、一般式

【0044】

【化3】



クロロペルフルオロアルキル基よりなる群から選ばれ、X'はnが1より大きいとき $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ 又はこれらの混合物である。)

【0046】重合体の製造

【0047】重合体は、米国特許第4554112、4537211、4578512、4834922、48

04727, 4358412, 4515989, 468  
7821, 4330654, 4470889, 4358  
545, 4417969, 4478695, 43371  
37及び4462877号に十分に記載されている方法  
従って製造できる。

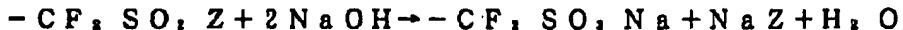
【0048】論じたように、本発明のPEM膜は、望ましくは或る所望の範囲内の水吸収を有する。所望の範囲内の水吸収を有する重合体を生成するやり方で重合体製造工程を調整することができる。水吸収は、やや重合体の当量重量に依存する。水吸収に対する当量重量の手段の効果は、「Perfluorinated Ion Exchange Membrane」、The Electro-chemical Society, Houston, TX, 5月7-11日, 1972, W. G. F. Grot, G. E. Munn及びP. N. Wainsleyにおいて十分に論じられている。

【0049】本発明のPEM膜は、望ましくは或る所望の範囲内の当量重量を有する。所望の範囲内の当量重量を有する重合体を生成するやり方で重合体製造工程を調整することができる。当量重量は、重合反応における反応体の相対的濃度の関数である。最終生成物の当量重量に対する共重合反応体の効果の比は、John Wiley and Sonsから発行されたD. C. BlackleyによるEmulsion Polymerization-Theory and Practiceに記載されている。

【0050】本発明のPEM膜は、望ましくは或る所望の範囲内の溶融体粘度を有する。所望の範囲内の溶融体粘度を有する重合体を生成するやり方で重合体製造工程を調整することができる。溶融体粘度は、開始剤の濃度及び反応の温度に依存する。重合体の溶融体粘度をコントロールすることは、John Wiley and Sonsから発行されたD. C. BlackleyによるEmulsion Polymerization-Theory and Practiceに十分に論じられている。

#### 【0051】フィルムの形成

【0052】既に論じたように重合体が製造された後\*



【0059】(式中、Zは-I、-Br、-Cl、-F、-OR又は-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>であり、Rは1-10個の炭素原子を有する枝分かれ鎖又は線状のアルキル基又はアリール基であり、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は独立して-H、1-10個の炭素原子を有する枝分かれ鎖又は線状のアルキル基又はアリール基よりなる群から選ばれる。)

【0060】高電力燃料電池の操作に特に好適なことが分かった重合体は、好ましくは25%-35%の加水分解中膨張を有する。最終の適用について正確なサイズを確実にするために、膨張は、20%のオーダーにあると思われる。そのため、最終の電池アセンブリー後に行わ

\*に、それが燃料電池に使用できるように、フィルムに形成される必要がある。

【0053】前記の重合体は、種々の方法によりフィルムに形成できる。例えば、フィルムは、米国特許第4437952号の教示に従って押出される。又、それは、米国特許第4784882号に記載されたように、溶液/分散物法を用いてフィルムに形成できる。約10.5重量%の固体の分散物が最も好ましい。米国特許第4784882号にあるように、分散物は、所望の厚さに機械的手段を用いて基体に被覆される。

#### 【0054】膜の厚さ

【0055】2-7ミル(0.0051-0.0178cm)の厚さの水和した膜が、望ましいが、この範囲外の厚さでも操作可能である。2ミル(0.0051cm)より薄い厚さを有する膜は、機械的に載せるのが難しく、取り扱いが微妙である。7ミル(0.0178cm)より大きい厚さを有する膜は、さらに大きな電圧の損失を有し、さらに薄い膜と同様なプロトン電流を伝導しない。

#### 【0056】加水分解

【0057】上記のフィルム形成法の一つにより得られたフィルムは、次に約25重量%NaOH溶液中で加水分解されて、重合体の非イオン性熱可塑性形を、イオン移動性を有するイオン性官能形に転換する。加水分解工程は、高電力出力燃料電池膜及び電極アセンブリーを生成するのに特に重要であり、それは、加水分解工程中非官能性重合体フィルムは、以下に示すように、加熱且つ反応され、その方法中、フィルムは、コントロールされたやり方で軟化されそして水分により膨潤される。不完全な加水分解は、共有結合的に結合した官能基を残し、移動性イオンを欠くことは、膜内に絶縁性領域を導く。加水分解溶液の密度は、好ましくは外界温度で1mL当たり1.26-1.28gの間である。加水分解法は、以下の式に示されるように、重合体の官能基の各モル当たり2モルのNaOHを要する。

#### 【0058】

#### 【化4】

40 れるべき或る調整を行う。GE-LANL電池(上記参照)では、活性面積は、約1/20平方フィート(46.5cm<sup>2</sup>)であるが、ガスケット領域を含む全フィルムのサイズは、約4平方インチ(103.2cm<sup>2</sup>)である。もし個々のフィルムが加水分解されたならば、初めのサイズは約3.65インチ×3.65インチ(9.27cm×9.27cm)であろう。加水分解では、フィルムは、室温で加水分解浴に置かれ、フィルムの回りに気泡が捕捉されないことを確実にするために、不活性のメッシュ材料が、液体中にフィルムを保持する。浴は、次に約85°C-約90°Cに加熱され、次いで

その温度で最低4時間保持されて、完全な加水分解を確実にし、膨張を正確なレベルにする。加熱工程中、膜はチェックされて、気泡がフィルムの下に蓄積されないようにする。

【0061】加水分解加熱工程後、浴は、放置されて室温に冷却され、そして膜は、次に浴から取り出され、高純度脱イオン水により洗浄し、次に脱イオン水浴に置いて残存イオン性物質を溶脱する。



【0065】さらに、膜をそれらのプロトンの形に転換するために使用する種々の方法がある。本発明に記載された膜は、以下に記載された方法に従って転換された。

【0066】この転換を達成するために、2個の浴が利用される。フィルムは、第一の浴に置かれ、4-6時間そのままにされ、次にさらに4-6時間、第二の浴に置かれる。この2段階の方法の使用は、完全な転換を確実にし、同時に廃棄するための廃酸の量を最低にする。膜は、次いで浴から取り出され、脱イオン水により洗われ、最終のクリーン・アップ段階に準備されるまで脱イオン水中に貯蔵される。高電力燃料電池の膜は、好ましくは実質的に全ての残存酸を含まず、そのためフィルムは、脱イオン水中で約3回まで煮沸されて実質的に全ての遊離の酸及びイオンが除かれることを確実にする。一度膜が最終の十分に水和された形になると、それらは、使用に供されるまで水と接触して貯蔵される。

#### 【0067】電極の構築

【0068】燃料電池に使用されるのに、前記の高性能燃料電池膜は、好ましくはそれらの表面に被覆及び/又は結合された電極を有する。以下の記述は、電極が、膜に被覆及び/又は結合された一つの方法を説明する。電極を付着するためには種々の方法がある。これらの方法の全てが、本発明の高性能膜について使用できる。換言すれば、電極を付着するのに使用する方法は、本発明にとり厳密を要しないが、本発明の高性能膜を製造及び使用する記述を完全にするために記載される。電極を構築する方法は、2段階よりなり、即ち電流探集器として働く伝導性炭素ファイバーペーパー、ファブリック、又は他の伝導性の多孔性基体を防水し、そして実際の白金電極を形成する。

【0069】防水は、電極から適切な水分排除率を確実にするために要求される。防水なしでは、多孔性の基体は、その孔内に水を保持する。保持された水は、孔の一部を妨げ、そしてペーパーを通る白金触媒への気体の流れを遅くさせる。気体の流れを妨げることにより、電池の出力が低下する。この条件の電極は、「氾濫した」と考えられる。

【0070】氾濫は、もし電極が水を弾くように適切に作成されないならば、電極の触媒領域内でも生ずる。ここに記載された構築作業の全ては、触媒材料として白金黒を取り扱う。炭素ペーパーが、代表的にこの構築に使

\* 【0062】イオン交換によりプロトン形に被覆

【0063】膜は、それらの製造のこの段階でナトリウム形であり、そして以下の反応に従って以下に示すように、強酸例えば硫酸との反応により燃料電池に使用するためにプロトンの形に交換しなければならない。

【0064】

【化5】

10 用され、例えばStack-pole CarbonのPC-206がある。代表的な防水剤は、DuPontのT-30テフロン・ラテックスである。

【0071】電極は、種々のやり方で本発明の弗来重合体フィルムから形成できる。種々のこれらの方法は、当業者に周知である。しかし、記述を完成させるために、以下の方法が記述される。これは、本発明の高性能膜をテストするのに開発するの用いた方法である。

【0072】基体の製造方法及び電極の製造方法は、米国特許第4810594及び3297484号を含む種々の特許に見出される。

【0073】電極の触媒領域の形成

【0074】電極の適切な組成は、米国特許第3297484及び4272353号のような文献に見出される。

【0075】膜/電極の組合せの組立

【0076】一度膜フィルム及び電極が製造されると、それらは、燃料電池に用いられるために組立されなければならない。さらに、種々の方法が、本発明の高性能膜について使用できる。一つの好適な方法は、米国特許第4272353号に記載されている。

【0077】プレス・パッケージからM及びKを取り出した後（米国特許第4272353号の方法）、それを10-20mLの脱イオン水を有する密封可能なプラスチック袋に入れることが望ましい。汚染又は損傷を避けるために、使用される直前までM及びKを出してはならない。カードボードの裏材にM及びKを置くときには、燃料電池に合うように適切な孔をパンチする。膜は、今や設置することができる。

【0078】電池の組立

【0079】構成、装置及びコンポーネントの詳細は、GE-LANL内部リポート「New membrane-catalyst for Solid Polymer Electrolyte Systems」No. 9-X53-D6272-1に記載されている通りである。

【0080】組立の開始前に、プレート間の流れのチャネル（プレートを通して垂直な円い孔）とプレートの活性部分との間の接続する通路の全てが、0.008インチ（0.020cm）のニオブのカバーにより閉鎖から保護されていることを確かめる。組立は、空気入り未

13

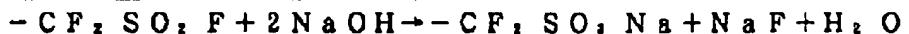
端プレート (GN-LANL 報告) から始め、そのプレートの側面を立て、袋をその位置に置く。コンポーネントを示された順に組立る。保持ボルトを締めた後、袋を約 250 psi (1.72 MPa) に加圧し、オームメーターにより電気的短絡をチェックし、約 20 psi (1.38 kPa) になったときに供給ラインの一つを加圧そして他の流体ラインに気泡テスターを用いて気体の漏れをチェックする。電池を正しい位置に置き、全ての流体ラインを接続する。電流の導線を固く接続する。

【0081】実施例 1

【0082】この実施例は、約 794 の当量重量並びに 250°C 及び 4.35 秒<sup>-1</sup> で約 50000 ポイズ (ダイヤル - cm<sup>-2</sup>) の低い剪断溶融体粘度並びに約 50 % の 100°C 水吸収を有し、さらに高い燃料電池電力出力を有するスルホニックフッ素重合体の製造を示す。それは、又重合体のフィルムへの形成、電極の製造及び膜/電極の組合せの形成を示す。

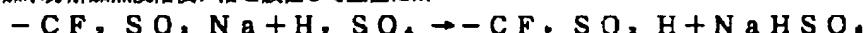
【0083】重合体は、以下のようにして製造した。

【0084】アンカー攪拌器、H-バッフル、白金抵抗温度装置及び温度コントロール・ジャケットを備えた 132 L 容ガラス張り反応槽に、約 527 g のアンモニウムペルフルオロオクタノエート、約 398.4 g の Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O、約 328.8 g の NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O 及び 210.8 g の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> を入れた。反応槽を、次にエレクトロニック圧力計の読みで測定して約 0.0 気圧に排気し、次いで不活性気体 (窒素) を加えて反応槽を約 448 kPa の圧力に加圧した。これは、合計 4 回を行い、次に反応槽をさらに 1 回排気した。約 99 L の脱酸素及び脱イオン水を加え、攪拌器を開始し、ジャケットを加熱した。攪拌器を毎分約 250 回転 (rpm) にし、次に約 1.5 mL の停止剤例えればイソプロピルアルコールを加え、次に約 16.65 kg の 2-フルオロスルホニルペルフルオロエチルビニルエーテルを加えた。温度が約 50°C に達したとき、テ\*



【0085】フィルムは、室温で加水分解浴に置かれ、不活性なメッシュ材料が液体中にフィルムを保持し、フィルムの回りに捕捉された気泡が確かにないようにならした。浴を次に約 85°C - 約 90°C に加熱し、次いでその温度に最低 4 時間保持して、確実に加水分解を完全にし、膨張を正確なレベルにした。加熱工程中、膜は、フィルムの下に気泡が確実に蓄積されないようにチェックされた。

【0086】加水分解加熱段階後、浴を放置して室温に※



【0087】この転換を達成するために、2 個の浴が使用された。フィルムは、第一の浴に置かれ、4 - 6 時間放置され、次に第二の浴にさらに 4 - 6 時間置かれた。膜を次いで浴から取り出し、脱イオン水により洗い、最終のクリーン・アップ段階直前まで、脱イオン水中に貯蔵

\* トランフルオロエチレン (TFE) ガスを、約 1060 kPa の圧力に約 1.7 分間で達するまで、毎分 0.5 - 0.567 kg の速度で反応槽に供給した。合計約 18.18 kg の TFE が反応槽に加えられるまで、供給を続けた。この点で、供給を停止し、次に窒素を系の気相部分に吹き込み、そして外界温度の水を反応槽のジャケットに加えた。材料は反応してラテックスを形成した。ラテックスは、残存单量体の分離及びストリッピングのためにさらに大きな容器に移された。内容物が放置

により沈降した後、底部のダンプバルブを開けて、分離相の单量体を流去させた。容器を次に加熱し、真空にして全ての他の单量体コンポーネントを取り除いた。この後、ブライン系が、容器中の冷却コイルを通して約 -20°C のブラインを循環してラテックスを凍結し、凝固を生じさせて多量の重合体アグロメレートにした。凍結が完了後、ラテックスを僅かに加温 (室温の水) して融解させ、そしてラテックスを遠沈器に移して、それを濾過し、脱イオン水により繰り返し洗浄した。ラテックス重合体ケーキを次に約 110°C で真空下 (約 969 Pa)

回転円錐ドライヤーで一晩乾燥した。重合体の水含量を、カール・フィシャー試薬によりテストし、約 14.0 ppm であることを見出した。単離した重合体の重量をはかり、約 23.18 kg であることが分かった。上記の重合体の当量重量は、794 であることが分かった。

【0088】重合体は、米国特許第 4784882 号に記載された方法を用いてフィルムに形成した。

【0089】フィルムを次に約 25 重量 % の NaOH 溶液中で加水分解した。加水分解溶液の密度は、外界温度で 1 mL 当り 1.26 - 1.28 g の間であった。加水分解方法は、以下の式に示されるように、重合体中の官能基の各モルについて 2 モルの NaOH を消費した。

【0090】

【化 6】

※ 冷却し、そして膜を次に浴から取り出し、高純度脱イオン水により洗い、次いで脱イオン水浴に置いて残存イオン性物質を溶脱させた。

【0091】膜は、それらの製造のこの段階でナトリウム形であり、そして以下の式に従って燃料電池に使用されるためにプロトン形に交換されねばならない。

【0092】

【化 7】

した。高電力燃料電池膜は、好ましくは実質的に全ての残存する酸を含まず、そのためフィルムは、脱イオン水中で約 3 回まで煮沸されて、確実に実質的に全ての酸及びイオンを除いた。一度膜が、最終の十分に水和された形になると、それらは、使用直前まで水を接触して貯蔵

される。

【0093】電極構築方法は、2段階よりなり、即ち電流探集器として働く伝導性炭素ファイバーベーパーを防水し、そしてそのペーパーの表面上に実際の白金電極を形成する。

【0094】この実施例の防水部分は、米国特許第4810594号に記載された方法に従って行われた。

【0095】電極の触媒領域は、米国特許第3297484号に記載された方法に従って製造された。

【0096】膜及び電極は、米国特許第4272353号に示された方法に従って付着された。

【0097】燃料電池は、先に引用したレポート、即ち [New membrane-catalyst for Solid Polymer Electrolyte Systems] No. 9-X53-D6272-1の指示に従って組立られた。

【0098】電池は、レポート中の方法に従って操作されそしてテストされ、操作条件は、約80°Cの電池温度、約40 psig (276 kPa) の酸素圧及び約30 psig (207 kPa) の水蒸圧であった。膜は、高電力の出力とともに優れた分極性能を与えた。予想される結果は、図1において「1」として示される。

【0099】実施例 2

【0100】この実施例は、約769の当量重量並びに250°C及び4.35秒<sup>-1</sup>で約52000ポイズ(ダイン秒-cm<sup>-2</sup>)の低い剪断溶融体粘度並びに約50%の100°C水吸収を有しさに高い燃料電池電力出力を有するスルホニック弗素重合体の製造を示す。アンカ一搅拌器、H-バッフル、白金抵抗温度装置及び温度コントロール・ジャケットを備えた132L容ガラス張り反応槽に、約449.5gのアンモニウムペルフルオロオクタノエート、約340.5gのNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O、約281.5gのNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O及び179.2gの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を入れた。反応槽を、次にエレクトロニック圧力計の読みで測定して約0.0気圧に排気し、次いで不活性気体(窒素)を加えて反応槽を約448 kPaの圧力に加圧した。これは、合計4回行い、次に反応槽をさらに1回排気した。約84Lの脱酸素及び脱イオン水を加え、搅拌器を開始し、ジャケットを加熱した。搅拌器を約250 rpmにし、次に約25.64 kgの2-フルオロスルホニルペルフルオロエチルビニルエーテルを加えた。温度が約50°Cに達したとき、TFEガスを、約1060 kPaの圧力に約17分間で達するまで、毎分0.5-0.567 kgの速度で反応槽に供給した。合計約23.6 kgのTFEが反応槽に加えられるまで、供給を続けた。この点で、供給を停止し、次に窒素を系の気相部分に吹き込み、そして外界温度の水を反応槽のジャケットに加えた。材料は反応してラテックスを形成した。ラテックスは、残存单量体の分離及びストリッピングのためにさら

に大きな容器に移された。内容物が放置により沈降した後、底部のダンプバルブを開けて、分離相の单量体を流去させた。容器を次に加熱し、真空にして全ての他の单量体コンポーネントを取り除いた。この後、ブライン系が、容器中の冷却コイルを通して約-20°Cのブラインを循環してラテックスを凍結し、凝固を生じさせて多量の重合体アグロメレートにした。凍結が完了後、ラテックスを僅かに加温(室温の水)して融解させ、そしてラテックスを遠沈器に移して、それを遠過し、脱イオン水により繰り返し洗浄した。重合体ケーキを次に約110°Cで真空下(約96.9 Pa)回転円錐ドライヤーで一晩乾燥した。重合体の水含量を、カール・フィシャー試薬によりテストし、約150 ppmであることを見出した。単離した重合体の重量をはかり、約34.4 kgであることが分かった。

【0101】重合体の当量重量は、769であることが分かった。

【0102】実施例1に記載された方法により製造されたフィルムを生成した。それを、加水分解し、転換し、20洗浄しそしてM及びEに形成した。それを次に実施例1に記載した電池でテストした。

【0103】分極曲線の予想される結果は、図1に報告され、「2」と名付けられる。

【0104】実施例 3

【0105】この実施例は、約746の当量重量並びに250°C及び4.35秒<sup>-1</sup>で約10000ポイズ(ダイン秒-cm<sup>-2</sup>)の低い剪断溶融体粘度並びに約72%の100°C水吸収を有しさに高い燃料電池電力出力を有するスルホニック弗素重合体の製造を示す。アンカ一搅拌器、H-バッフル、白金抵抗温度装置及び温度コントロール・ジャケットを備えた132L容ガラス張り反応槽に、約449.5gのアンモニウムペルフルオロオクタノエート、約340.5gのNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O、約281.5gのNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O及び179.2gの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を入れた。反応槽を、次にエレクトロニック圧力計の読みで測定して約0.0気圧に排気し、次いで不活性気体(窒素)を加えて反応槽を約448 kPaの圧力に加圧した。これは、合計4回行い、次に反応槽をさらに1回排気した。約84Lの脱酸素及び脱イオン水を加え、搅拌器を開始し、ジャケットを加熱した。搅拌器を約250 rpmにし、次に約1.5 mLの鎖停止剤例えばイソプロピルアルコールを加え、次に18.3 kgの2-フルオロスルホニルペルフルオロエチルビニルエーテルを加えた。温度が約60°Cに達したとき、TFEガスを、約1325 kPaの圧力に約17分間で達するまで、毎分0.5-0.567 kgの速度で反応槽に供給した。合計約20.5 kgのTFEが反応槽に加えられるまで、供給を続けた。この点で、供給を停止し、次に窒素を系の気相部分に吹き込み、そして外界温度の水を反応槽のジャケットに加

えた。材料は反応してラテックスを形成した。ラテックスは、残存単量体の分離及びストリッピングのためにさらに大きな容器に移された。内容物が放置により沈降した後、底部のダンプバルブを開けて、分離相の単量体を流去させた。容器を次に加熱し、真空にして全ての他の単量体コンポーネントを取り除いた。この後、ブライン系が、容器中の冷却コイルを通して約-20℃のブラインを循環してラテックスを凍結し、凝固を生じさせて多量の重合体アグロメレートにした。凍結が完了後、ラテックスを僅かに加温（室温の水）して融解させ、そしてラテックスを遠沈器に移して、それを濾過し、脱イオン水により繰り返し洗浄した。重合体ケーキを次に約110℃で真空下（約969Pa）回転円錐ドライヤーで一晩乾燥した。重合体の水含量を、カール・フィシャー試薬によりテストし、約150ppmであることを見出した。単離した重合体の重量をはかり、約25kgであることが分かった。重合体の当量重量は、746であることが分かった。上記の方法により記載された重合体から製造されそして加水分解、イオン転換及び洗浄を経たフィルムは、M及びEに形成され、実施例1の電池でテストされた。分極曲線の予想される結果は、図1に報告され、「3」として報告される。

## 【0106】実施例 4

【0107】この方法では、2種の重合体が製造され、重合体Iは、高い当量重量及び低い溶融体粘度を有する重合体の例である。当量重量は、約879であり、低い剪断溶融体粘度は、約4380ポイズであった。100℃水吸収は、約38%であった。

【0108】アンカー攪拌器、H-バッフル、白金抵抗温度装置及び温度コントロール・ジャケットを備えた132L容ガラス張り反応槽に、約449.5gのアンモニウムペルフルオロオクタノエート、約340.5gのNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O、約281.5gのNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O及び179.2gの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を入れた。反応槽を、次にエレクトロニック圧力計の読みで測定して約0.0気圧に排気し、次いで不活性気体（窒素）を加えて反応槽を約448kPaの圧力に加圧した。これは、合計4回行い、次に反応槽をさらに1回排気した。約84Lの脱酸素及び脱イオン水を加え、攪拌器を開始し、ジャケットを加熱した。攪拌器を約250rpmにし、次に16.8kgの2-フルオロスルホニルペルフルオロエチルビニルエーテルを加えた。温度が約50℃に達したとき、TFEガスを、約1113kPaの圧力に約17分間で達するまで、毎分0.5-0.567kgの速度で反応槽に供給した。合計約23.3kgのTFEが反応槽に加えられるまで、供給を続けた。この点で、供給を停止し、次に窒素を系の気相部分に吹き込み、そして外界温度の水を反応槽のジャケットに加えた。材料は反応してラテックスを形成した。ラテックスは、残存単量体の分離及びストリッピングのためにさらに大きな容器に移された。内容物が放置により沈降した後、底部のダンプバルブを開けて、分離相の単量体を流去させた。容器を次に加熱し、真空にして全ての他の単量体コンポーネントを取り除いた。この後、ブライン系が、容器中の冷却コイルを通して約-20℃のブラインを循環してラテックスを凍結し、凝固を生じさせて多量

ためにさらに大きな容器に移された。内容物が放置により沈降した後、底部のダンプバルブを開けて、分離相の単量体を流去させた。容器を次に加熱し、真空にして全ての他の単量体コンポーネントを取り除いた。この後、ブライン系が、容器中の冷却コイルを通して約-20℃のブラインを循環してラテックスを凍結し、凝固を生じさせて多量の重合体アグロメレートにした。凍結が完了後、ラテックスを僅かに加温（室温の水）して融解させ、そしてラテックスを遠沈器に移して、それを濾過し、脱イオン水により繰り返し洗浄した。重合体ケーキを次に約110℃で真空下（約969Pa）回転円錐ドライヤーで一晩乾燥した。重合体の水含量を、カール・フィシャー試薬によりテストし、約97ppmであることを見出した。単離した重合体の重量をはかり、約21.1kgであることが分かった。

【0109】重合体の当量重量は、879であると測定された。重合体は、0.0565インチの毛管により250℃及び4.35秒<sup>-1</sup>で溶融体粘度についてテストし、粘度は4380ポイズであることが分かった。重合体Iは製造されて、約780の当量重量を有するが高い溶融体粘度を有する重合体を生成した。100℃の水吸収は、52%であった。

【0110】アンカー攪拌器、H-バッフル、白金抵抗温度装置及び温度コントロール・ジャケットを備えた132L容ガラス張り反応槽に、約527gのアンモニウムペルフルオロオクタノエート、約398.4gのNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O、約329gのNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O及び213gの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を入れた。反応槽を、次にエレクトロニック圧力計の読みで測定して約0.0気圧に排気し、次いで不活性気体（窒素）を加えて反応槽を約448kPaの圧力に加圧した。これは、合計4回行い、次に反応槽をさらに1回排気した。約99Lの脱酸素及び脱イオン水を加え、攪拌器を開始し、ジャケットを加熱した。攪拌器を約250rpmにし、次に25.7kgの2-フルオロスルホニルペルフルオロエチルビニルエーテルを加えた。温度が約50℃に達したとき、TFEガスを、約1060kPaの圧力に約17分間で達するまで、毎分0.5-0.567kgの速度で反応槽に供給した。合計約23.3kgのTFEが反応槽に加えられるまで、供給を続けた。この点で、供給を停止し、次に窒素を系の気相部分に吹き込み、そして外界温度の水を反応槽のジャケットに加えた。材料は反応してラテックスを形成した。ラテックスは、残存単量体の分離及びストリッピングのためにさらに大きな容器に移された。内容物が放置により沈降した後、底部のダンプバルブを開けて、分離相の単量体を流去させた。容器を次に加熱し、真空にして全ての他の単量体コンポーネントを取り除いた。この後、ブライン系が、容器中の冷却コイルを通して約-20℃のブライン

を循環してラテックスを凍結し、凝固を生じさせて多量

の重合体アグロメレートにした。凍結が完了後、ラテックスを僅かに加温（室温の水）して融解させ、そしてラテックスを遠沈器に移して、それを濾過し、脱イオン水により繰り返し洗浄した。重合体ケーキを次に約110℃で真空下（約969Pa）回転円錐ドライヤーで一晩乾燥した。重合体の水含量を、カール・フィシャー試薬によりテストし、約94ppmであることを見出した。単離した重合体の重量をはかり、約30.45kgであることが分かった。

【0111】重合体の当量重量は、779であると測定された。重合体は、0.0565インチ（1.44mm）の毛管により250℃及び4.35秒<sup>-1</sup>でASTM D-3835により溶融体粘度についてテストし、粘度は121000ポイズであることが分かった。重合体ブレンドを重合体I及び重合体IIから製造した。2種の重合体の相対的%は、計算されて上記の条件で52000ポイズの溶融体粘度を与えた。これは76重量%の重合体II及び24重量%の重合体Iを要した。ブレンドの溶融体粘度は、52000ポイズであることが分かり、そして100℃水吸収は52重量%であり、当量重量は805であることが分かった。重合体I及びIIのブレンドは、実施例1に記載したようにフィルムに構成され、そして記載されたように燃料電池M及びEに加工された。この材料の分極曲線は、線「4」として図1に示される。

#### 【0112】比較例 1

【0113】1100の当量重量を有する、Na<sub>10</sub>n<sub>117</sub>と名付けられた市販の燃料電池重合体のフィルムを、M及びEアセンブリーで組立て、実施例1に記載したようにテストのために燃料電池に置いた。分極曲線の予想される結果は、図1に示され、「C-1」と名付けられた。

【0114】Na<sub>10</sub>n<sub>117</sub>は、この明細書で規定された水吸収方法に従ってテストされ、約30.5%の水吸収を有することが分かった。

#### 【0115】比較例 2

【0116】この例は、本発明の範囲外の水吸収を有する膜の製造を示す。

【0117】この例は、約1000の当量重量並びに300℃及び4.35秒<sup>-1</sup>で約92000ポイズ（ダイン秒<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>）の低い剪断溶融体粘度並びに約25.7%の100℃水吸収を有し、さらに高い燃料電池電力出力を有するスルホニックイオン重合体の製造を示す。アンカーラバーブル、白金抵抗温度装置及び温度コントロール・ジャケットを備えた132L容ガラス張り反応槽に、約527gのアンモニウムペルフルオロオクタノエート、約398.4gのNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、約328.8gのNaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O及び179.2gの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を入れた。反応槽を、次にエレクトロニック圧力計の読みで測定して約

0.0気圧に排気し、次いで不活性気体（窒素）を加えて反応槽を約448kPaの圧力に加圧した。これは、合計4回行い、次に反応槽をさらに1回排気した。約84Lの脱酸素及び脱イオン水を加え、攪拌器を開始し、ジャケットを加熱した。攪拌器を約250rpmにし、次に16.77kgの2-フルオロスルホニルペルフルオロエチルビニルエーテルを加えた。温度が約50℃に達したとき、TFEガスを、約1439kPaの圧力に約17分間で達するまで、毎分0.5-0.567kgの速度で反応槽に供給した。合計約23kgのTFEが反応槽に加えられるまで、供給を続けた。この点で、供給を停止し、次に窒素を系の気相部分に吹き込み、そして外界温度の水を反応槽のジャケットに加えた。材料は反応してラテックスを形成した。ラテックスは、残存单量体の分離及びストリッピングのためにさらに大きな容器に移された。内容物が放置により沈降した後、底部のダンブルバルブを開けて、分離相の单量体を流去させた。容器を次に加熱し、真空にして全ての他の单量体コンポーネントを取り除いた。この後、ブレイン系が、容器中の冷却コイルを通して約-20℃のブレインを循環してラテックスを凍結し、凝固を生じさせて多量の重合体アグロメレートにした。凍結が完了後、ラテックスを僅かに加温（室温の水）して融解させ、そしてラテックスを遠沈器に移して、それを濾過し、脱イオン水により繰り返し洗浄した。重合体ケーキを、次に約110℃で真空下（約969Pa）回転円錐ドライヤーで一晩乾燥した。

【0118】重合体の水含量を、カール・フィシャー試薬によりテストし、約140ppmであることを見出した。単離した重合体の重量をはかり、約26.2kgであることが分かった。

【0119】重合体の当量重量は、1001であることが分かった。

【0120】上記の方法により記載された重合体から製造され、そして加水分解、イオン転換及び洗浄を経たフィルムは、M及びEに形成され、実施例1の電池でテストされた。分極曲線の予想される結果は、図1に報告され、「C-2」と名付けられた。

【0121】実施例により明らかになった点

【0122】比較例1と比較したとき、実施例は、全ての有用な電流密度で、本発明の膜を用いる電池が、高い電圧で操作することを示す。これは、電気的エネルギーへの燃料のさらに能率の良い転換が得られ、さらに同じ容積の燃料電池からさらに電力を得ることを意味する。

【0123】比較例2は、本発明の範囲外の25.7%の水吸収を有した。実施例は、本発明の範囲外のイオノ重合体は、本発明の性能の範囲にわたって同様な電力のレベルを伝達しないことを示す。

【0124】図1から、この基本的技術の重合体及び燃料電池膜重合体は、一般に燃料電池の使用における性能

に影響する性質の独特な組合せを有することが分かる。従来の技術の市販の膜である比較例1は、約30.5%の水吸収及び1100の当量重量を有する。本発明に匹敵する重合体として製造された比較例2は、約25.7%の水吸収及び1000の当量重量を有する。図1の曲線は、燃料電池において2種の重合体の性能に顕著な差があり、それらの何れもこの技術のものに比較できることを示す。燃料電池におけるこれら2種の重合体の性能及び本発明のものとの差は、顕著である。

【0125】本発明と従来の技術とを比較する手段として、当量重量、水吸収及び溶融体粘度において明細内に入る重合体のブレンドは、それ故所望の高い電力性能特性を有しなければならない。本発明の主な性質は、当量重量及び水吸収であり、他の性質は、標準のASTM D 3835テスト法により求められるような重合体のブレカーサー熱可塑性形の溶融体粘度である。

【0126】高電力燃料電池フィルムの性能領域内に適合するブレンドを製造するために、約87.9及び約77.9の互いに異なる当量重量を有する重合体が選ばれ、それらの水吸収は、それぞれ38%及び52%であった。それらの溶融体粘度は、それぞれ約4380ポイズ及び

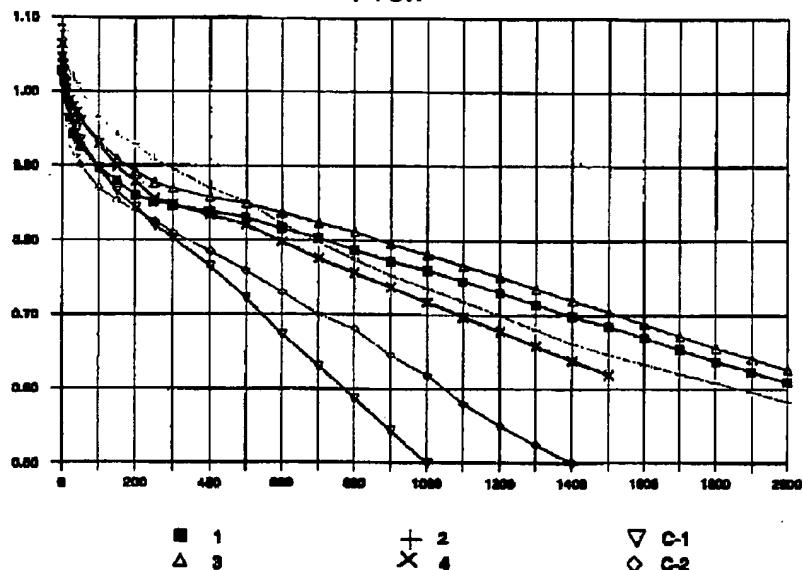
約121000ポイズであった。高電力燃料電池膜は、本発明の明細内に入る重合体から製造され、それ故、この重合体は、Lawrence E. Neilsen、「Polymer Rheology」、Marcel Dekker, Inc. Pub. 1977, p. 63のような文献に議論されているように、重量フラクションに基づいて2種の非常に異なる重合体のブレンドを製造することにより形成されるはずであった。溶融体粘度の行動が、この基準により計算できることが知られているが、本発明まで、燃料電池重合体がこのやり方でデザインできることは知られていなかった。これらの計算に基づいて、重合体は、76%の第二の重合体及び24%の第一の重合体の比でブレンドされた。2種の重合体の得られたブレンドは、803の当量重量、250℃の4.35秒<sup>-1</sup>テスト速度で52000ポイズの溶融体粘度、及び約52%の水吸収を有した。得られたフィルムは、図1で実施例4で例示される、予想される性能により示されるように、高電力燃料電池膜であった。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明の実施例及び比較例の分極曲線を示す。

【図1】

FIG.1



## フロントページの続き

(72)発明者 アラン ジエイ シーザー  
アメリカ合衆国テキサス州 77478 シュ  
ガー ランド コーパス ポスト レー  
ン 2546

(72)発明者 ロバート デイ ドール  
アメリカ合衆国テキサス州 77531 クル  
ート ブラゾーズウッド ドライブ-824,  
200

(72)発明者 ランス エル ブラック  
アメリカ合衆国テキサス州 77531 リツ  
チウッド オイスター クリーク コート  
401